

Die erweiterte Stabilitätsreihe der Phosphorallotrope**

Frederik Bachhuber, Jörg von Appen, Richard Dronskowski, Peer Schmidt, Tom Nilges, Arno Pfitzner und Richard Wehrich*

Professor Martin Jansen zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Phosphor fasziniert durch seine strukturelle Vielfalt und erregt nach wie vor Aufsehen durch die Entdeckung neuer Modifikationen. Diese Arbeit beschreibt erstmals eine komplette Stabilitätsreihe bekannter und neuer kristalliner Phosphorallotrope. Darin enthalten sind die jüngst beschriebenen tubulären Modifikationen und Vorhersagen zu den bislang unbekannten festen Strukturen der $[P_{12}]$ - und der noch nicht isolierten $[P_{14}]$ -Nanostäbe. Trotz signifikanter struktureller Unterschiede handelt es sich bei allen P-Allotropen um kovalente Teilstrukturen, die durch Van-der-Waals(vdW)-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Diese durch Rechnungen korrekt wiederzugeben, ist ein Kernpunkt aktueller Forschung. Während die etablierten DFT-Funktionale GGA und LDA bei der Beschreibung der P-Allotrope teilweise erheblich von experimentellen Werten abweichen, können mit dem hier verwendeten Korrekturterm (GGA-D2) durchgehend hervorragende Übereinstimmungen mit dem Experiment und Vorhersagen zu den festen Strukturen der P-Nanostäbe erreicht werden.

Rote und braun-rote Fasern kürzlich beschriebener Allotrope des Phosphors veranlassten die nachfolgenden Untersuchungen. Wie sind diese einzuordnen in die bekannte Stabilitätsreihe des weißen, roten und schwarzen Phosphors (vgl. Abbildung 1 a),^[1] die für die Suche nach neuen metastabilen Verbindungen^[2] als Muster dienen kann? Augenscheinlich sind hier Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und die Befolgung der Ostwaldschen Stufenregel. So entdeckte Brand 1669 mit dem reaktiven, weißen Phosphor ein metastabiles Produkt.^[1] Heute kennen wir davon drei Modifikationen (α -, β - und γ -P₄),^[3] die tetraedrische P₄-Einheiten enthalten (wie die

Gasphase) und durch die unterschiedliche Anordnung der Tetraeder charakterisiert sind.

Der bisher als stabil erachtete orthorhombische schwarze Phosphor (*o*-P)^[4] entsteht unter Druck. Ein direkter Zugang über einen Mineralisator gelang erst vor wenigen Jahren.^[5] In *o*-P sind Schichten von sechsgliedrigen Ringen anders verknüpft als in der trigonalen Hochdruckform (*h*-P)^[6] mit der Struktur des grauen Arsens. Bei noch höherem Druck bildet sich daraus die kubisch primitive, 3-dimensional (3D) kovalent verknüpfte Struktur des α -Po-Typs (*c*-P). Beim Erhitzen des weißen Phosphors über 200 °C entstehen stufenweise erst amorphe und dann kristalline Formen des roten Phosphors.^[1] Ihnen liegen (wie nachfolgend gezeigt) tubuläre Baueinheiten aus fünf- und sechsgliedrigen Ringen zugrunde. In Unkenntnis ihrer Strukturen wurden die roten Formen zunächst durchnummeriert (I–V).^[7] Als einzige davon war lange Zeit die Struktur V, violetter Hittorfscher Phosphor (monoklin, *m*-P), durch Arbeiten von Thurn und Krebs bekannt, der sich in Plättchen aus Blei kristallisieren ließ.^[8]

Vor wenigen Jahren gelang Pfitzner et al.^[9] und Ruck et al.^[10] die Charakterisierung tubulärer P-Allotrope. Roter, faserförmiger Phosphor (triklin, *t*-P) wurde neben *m*-P kristallin bei 570–590 °C aus amorphem, rotem Phosphor erhalten. Das Beugungsbild des faserförmigen Phosphors entspricht der kristallinen Form IV. Die Strukturlösung bestätigte die Vermutung, dass darin dieselben Röhren paarweise parallel, statt wie in *m*-P orthogonal zu Schichten, verknüpft sind. Aus den Addukt-Verbindungen (CuI)₈P₁₂^[11] und (CuI)₃P₁₂^[12a] wurden durch Cyanidlaugerei von Pfitzner et al. zwei neue feste rot-braune P-Allotrope erhalten.^[9] Nach TEM-Untersuchungen enthalten sie isolierte P-Nanostäbe, die in den Feststoffen parallel angeordnet sind. Vermutete Relaxationseffekte, Strukturen und Stabilitäten konnten noch nicht genauer bestimmt werden. Eine weitere Form von Nanostäben liegt in (CuI)₂P₁₄ vor,^[12b] entzog sich bisher aber der reinen Herstellung. Die genannten Nanostäbe wurden parallel von Häser et al.^[13] vorhergesagt und nach Baudlerscher Nomenklatur^[14] als [P8]P4(4)[(n1)], [P10]P2 (n2) und [P12(4)]P2[(n3)] beschrieben. Häasers quantenchemische Rechnungen sagten die Nanostäbe sowie faserförmigen und Hittorfschen Phosphor als ähnlich stabil vorher, die Reihenfolge in den festen Formen war dadurch jedoch nicht entschieden. Bemerkenswerterweise zeigt sich die unerwartete Verknüpfung der P₈-Käfige über P₄-Ringe in [P8]P4(4)[als energetisch günstige Alternative zu P₅-Ringen. Faserförmiger Phosphor ist nach jüngsten Messungen des Sublimationsdrucks bei 400–500 °C stabiler als das schwarze Allotrop, Hittorfscher Phosphor dagegen weniger stabil.^[15] Muss nun

[*] F. Bachhuber, Prof. Dr. A. Pfitzner, Priv.-Doz. Dr. R. Wehrich
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: Richard.wehrich@ur.de
Homepage: <http://www.uni-regensburg.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-wehrich/index.html>

Dr. J. von Appen, Prof. Dr. R. Dronskowski
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)

Prof. Dr. P. Schmidt
Fakultät für Naturwissenschaften, BTU Cottbus-Senftenberg
Großenhainer Straße 57, 01968 Senftenberg (Deutschland)

Prof. Dr. T. Nilges
Department of Chemistry, TU München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)

[**] R.W., P.S., R.D. und T.N. danken der DFG für finanzielle Unterstützung im Schwerpunktprogramm SPP 1415.

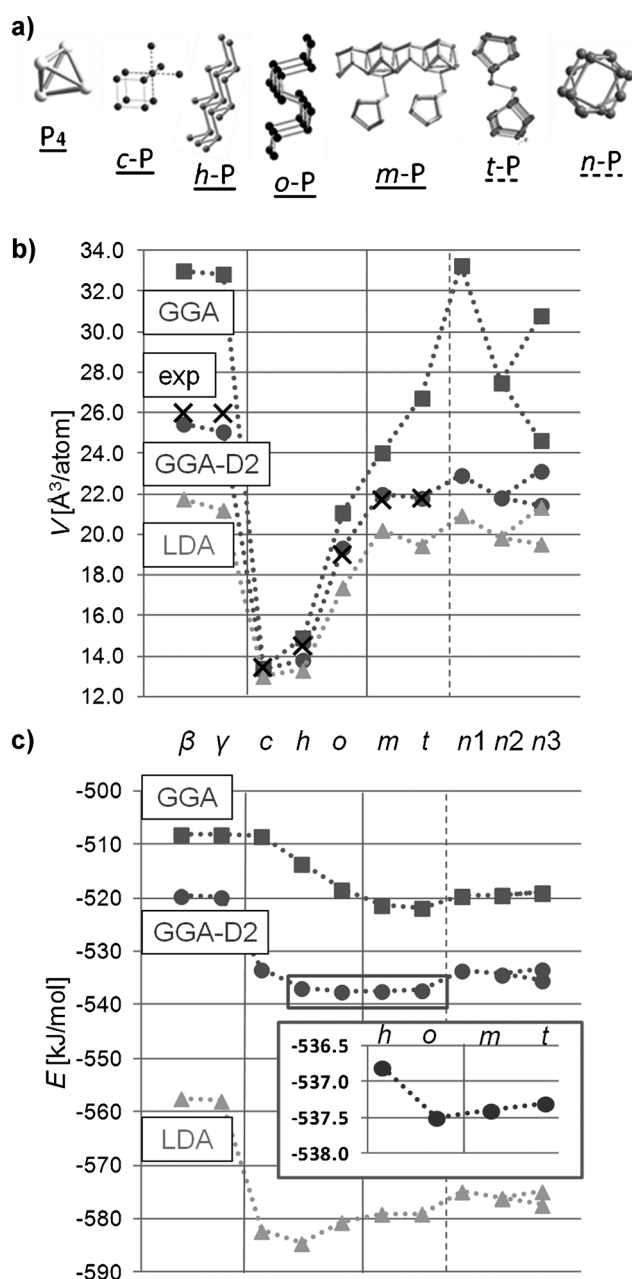


Abbildung 1. a) P-Allotrope (kovalent verknüpfte Struktureinheiten) der β - bzw. γ -Modifikation des weißen P; kubischer c -P, grauer h -P, schwarzer o -P, violetter m -P, roter faserförmiger t -P sowie n -P aus Nanostäben (siehe Text). b) Berechnete Zellvolumina nach LDA-, GGA- und GGA-D2-Methoden ($T=0$ K). ■: GGA, ×: exp., ●: GGA-D2, ▲: LDA. c) Berechnete Kohäsionsenergien, Einschub: energetische Abfolge der ähnlich stabilen Allotrope nach GGA-D2.

die Stabilitätsreihe der P-Allotrope neu geschrieben werden, und wie sind dabei die Pfitznerschen P-Allotrope einzuordnen?

Um diese offenen Fragen zu klären, wurden für feste Phasen bekannter und neuer P-Allotrope Bindungsenergien auf der Born-Oppenheimer-Hyperfläche ($T=0$ K) berechnet. Dabei wurden kovalente und intermolekulare Wechselwirkungen durch unterschiedliche Ansätze adressiert. Die Er-

gebnisse zeigen einen systematischen, aber überraschend hohen Einfluss von vdW-Kräften. Die tubulären P-Nanostäbe (1D) fügen sich darin ähnlich den C-Nanoröhren im Vergleich zu Graphit und Diamant zwischen molekularen (P_4 , 0D), schichtartigen (o -P, t -P, 2D) und kovalent vernetzten Strukturen (c -P, 3D) ein.

Betrachtet man zunächst die Zellvolumina aller P-Allotrope (Abbildung 1b), so werden sie mit DFT-GGA-Rechnungen systematisch über- bzw. mit DFT-LDA-Rechnungen unterschätzt. Die Abweichungen vom Experiment sind umso größer, je mehr nichtkovalente Wechselwirkungen vorliegen ($P_4 > t-P > o-P > m-P$). Sie halten die P_4 -Moleküle in weißem Phosphor, die Schichten in o -P und die Polymere in den tubulären Formen zusammen, jedoch werden sie mit Standard-DFT-Methoden intrinsisch nicht beschrieben (GGA) oder überschätzt (LDA). Die kleinsten Abweichungen berechneter und experimenteller Werte findet man daher für die Hochdruckphasen. Mit der Dispersionskorrektur GGA-D2^[16] werden die Zellvolumina für alle P-Allotrope innerhalb der für DFT gewohnten Toleranz ($<1\%$ pro Gitterparameter) sehr gut reproduziert. Die größte Volumenkorrektur findet man für weißen und faserförmigen Phosphor. Für die Nanostäbe werden ähnlich große Packungseffekte vorhergesagt.

Ein differenziertes Bild ergibt sich auch für die Stabilitäten (Abbildung 1c). Bei Berücksichtigung nur kovalenter Bindungen (GGA) wird o -P stabiler als seine Hochdruckphasen beschrieben (ca. 5 bzw. ca. 10 kJ mol^{-1}). Überraschenderweise werden jedoch alle tubulären Allotrope (einschließlich der Nanostäbe) wenige kJ mol^{-1} stabiler als o -P vorhergesagt. Die isolierten kovalenten Struktureinheiten des t -P und m -P sind demnach stabiler als die Nanostäbe und die Schichten des o -P. Erst die Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den Struktureinheiten ändert diese Reihenfolge. Ihre Überschätzung mit dem LDA-Funktional führt dabei zur übermäßigen Bevorzugung der Hochdruckformen. Mit der GGA-D2-Korrektur wird schwarzer o -P mit sehr geringer Differenz zu m -P als stabiles Allotrop auf der Hyperfläche bei $T=0$ K bestimmt. Der Hittorfsche Phosphor ist nur um 0.1, der faserige um 0.2 und die Hochdruck-Form h -P um 0.7 kJ mol^{-1} weniger stabil. Für kristalline Allotrope des weißen P (β und γ) beträgt die berechnete Differenz zu o -P etwa 17 kJ mol^{-1} . Der Wert liegt im Bereich der wenigen experimentell verfügbaren Daten, wie für die Umwandlung P -(weiß) $\rightarrow$ P -(rot) ($-17.6 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[17] bzw. P -(weiß) $\rightarrow$ P -(schwarz) ($-21.2 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[18]. Die Abweichungen weisen auf Temperatureffekte hin, wie auch die gemessene höhere Stabilität des t -P bei $T > 400^\circ\text{C}$.^[15]

Die erstmals vorhergesagten festen kristallinen Strukturen der P-Nanostäbe ordnen sich in die Stabilitätsreihe ca. 5 kJ mol^{-1} oberhalb des schwarzen P ein. Sie sind damit deutlich stabiler als weißer Phosphor. In der Reihe der Nanostab-Allotrope nimmt die Stabilität von $[P_8]P_4(4)[$ nach $[P_{10}]P_2[$ zu. Da dieser Trend für das GGA-Funktional gegenläufig ist, liegt es nahe, dass vdW-Kräfte maßgeblich die Anordnung der molekularen Einheiten in der Kristallstruktur bestimmen. Machen sie im Festkörper meist nur einen kleinen Teil der gesamten Bindungsenergie aus, so entscheiden die vdW-Wechselwirkungen für die P-Allotrope die Stabilitätsreihenfolge. Für das bisher nicht isolierte $[P_{12}(4)]P_2[$ wird

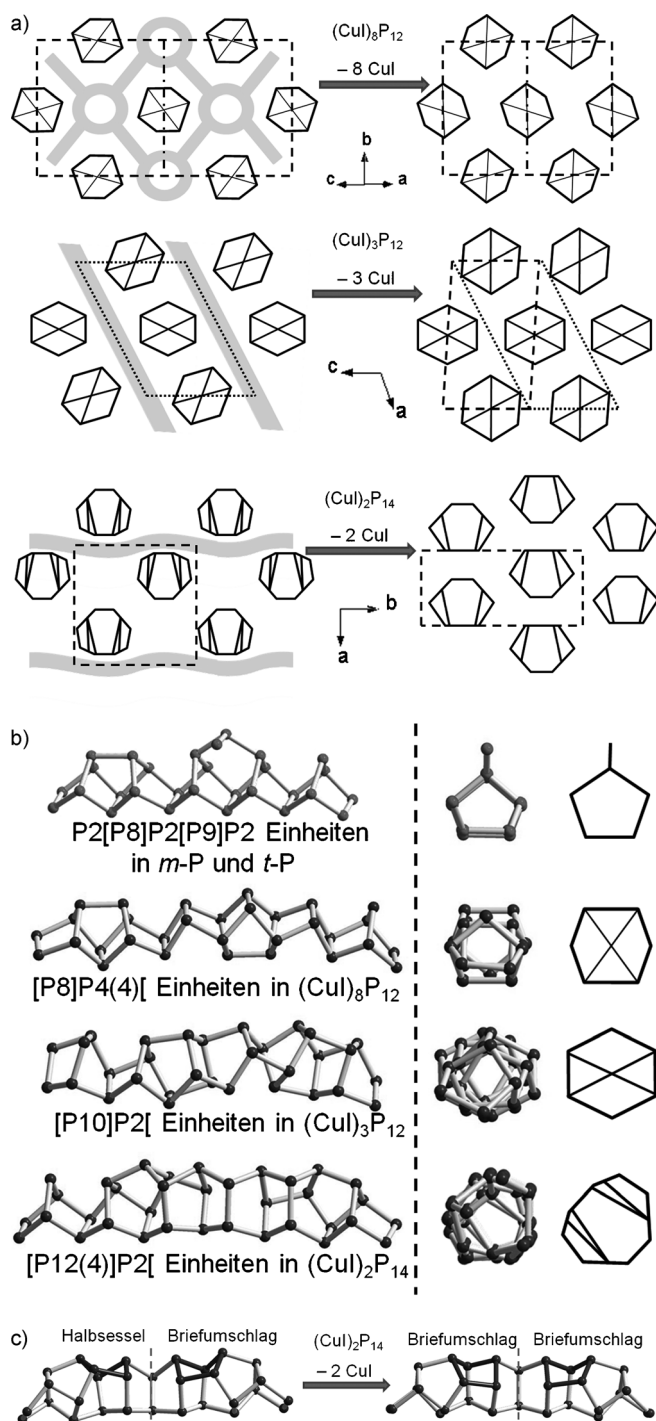


Abbildung 2. a) P-Nanostränge in CuI-Matrix und vorhergesagte Anordnungen nach Entfernen der Matrix (Elementarzellen sind gestrichelt eingezeichnet). b) Strukturausschnitte zu m -P, t -P und den P-Nanostäben (links: Seitenansicht; rechts: Aufsicht). c) Strukturänderung in $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$ vor (links) und nach (rechts) der Optimierung.

eine ähnliche Stabilität vorhergesagt, gepaart mit einer nachfolgend beschriebenen strukturellen Besonderheit.

Um die Festkörperstrukturen der Nanostab-Allotrope zu erhalten, wurden (analog zur experimentellen Extraktion der P-Nanostäbe aus den CuI-Matrizes) Cu- und I-Atome aus den Simulationszellen herausgenommen (Abbildung 2a, graue

Balken entsprechen den CuI-Matrizes). Dies führt zunächst zu Änderungen der Stab-Packungen. Die CuI-Matrizes separieren die P-Stäbe, sodass sie in $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$ und $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$ tetragonal bzw. in $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ hexagonal angeordnet sind. Nach Entfernen der CuI-Matrix ordnen sich die P-Stränge in allen Fällen zu hexagonalen Packungen an. Im Vergleich der Strukturen mit und ohne CuI-Matrizes fällt auf, dass Rotation und Reorganisation der Stränge umso stärker ausfallen, je geringer die Präorganisation in der Vorgängerstruktur durch Kontakt der Stränge ist. Dies ist am stärksten für $[\text{P8}]\text{P4}(4)[$ in $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$ ausgeprägt, in dem die P-Stränge vollständig durch CuI voneinander separiert sind. In $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ dagegen führt die schichtweise Anordnung von CuI und $[\text{P10}]\text{P2}$ -Polymeren zu einer Vororientierung. Die Triebkraft der Reorganisation ist eine energetische Optimierung der Struktur durch eine möglichst dichte Packung der Polymere, wofür die vdW-Kräfte ausschlaggebend sind.

Die Projektionen in Abbildung 2b sind anhand der Käfig-Fragmente und verbrückenden Einheiten nach Häser in Baudlerscher Nomenklatur^[13,14] erklärt. t -P besteht wie m -P aus Repetiereinheiten $[\text{P2}[\text{P8}]\text{P2}[\text{P9}]]$, in denen P_8 - und P_9 -Käfige durch P_2 -Hanteln verknüpft sind. Zusätzlich sind die Stränge entweder orthogonal (m -P) oder paarweise parallel kovalent verbunden (t -P). In der Aufsicht erkennt man die verknüpften fünfgliedrigen Ringe (Abbildung 2b, rechts). Nanoröhren mit P_8 -, P_{10} - und P_{12} -Käfigen liegen in den Repetiereinheiten $[\text{P8}]\text{P4}(4)[$, $[\text{P10}]\text{P2}$ und $[\text{P12}(4)]\text{P2}[$ in $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$, $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ und $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$ vor.

Für die aus $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$ und $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ isolierten Stränge werden keine Änderungen der Polymerstrukturen, sondern Änderungen ihrer Orientierung gegenüber der Matrixumgebung vorhergesagt. In $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$ führt der verhältnismäßig niedrige Gehalt an CuI zu einem hohen Maß an Präorganisation. Der Reorientierungseffekt bei der Extraktion der P-Nanostäbe ist damit sehr gering. Dagegen divergieren die vorhergesagten Polymerstrukturen des $[\text{P12}(4)]\text{P2}[$ vor und nach der Extraktion. Die für $[\text{P12}(4)]\text{P2}[$ in Abbildung 1b und c jeweils angegebenen beiden Punkte ($n3$) entsprechen den Packungen vor und nach einer auffälligen Strukturänderung der Polymere. Die erhaltene Verzerrung geht mit einem deutlichen Energiegewinn einher und erklärt eine bislang ungelöste Besonderheit der Struktur in der CuI-Matrix (Abbildung 2c). Kovalente P-P-Bindungen werden verkippt, indem ein P_5 -Ring von der Halbsessel- in die Briefumschlag-Konformation wechselt. In der CuI-Matrix wird diese Stelle durch Cu fixiert, d.h. Cu wirkt sich strukturdirektierend aus durch eine Koordination an zwei P-Atome. Aus einer eher schraubenförmigen Anordnung entsteht ein lineares Fragment, das eine bessere Packung und höhere Raumfüllung ermöglicht.

Strukturparameter der drei Nanostabformen vor und nach der Extraktion sind in Tabelle 1 verglichen. Während sich die Zellgeometrie durch das Entfernen der Matrizes ändert, sollten die Translationsperioden der Polymere nahezu unverändert bleiben. Diese werden von den Rechnungen in der Tat sehr gut reproduziert (Abweichungen ca. 1–2%). Aus der guten Übereinstimmung mit verfügbaren experimentellen Daten lässt sich auf eine hohe Aussagekraft zu den Einzelstrang-Nanostäben und der Stabilitätsreihenfolge aller

Tabelle 1: Gitterparameter der Kristallstrukturen der P-Nanostäbe jeweils mit (experimentell, $T=298$ K) und ohne (berechnet mit GGA-D2, $T=0$ K) CuI-Matrix. Die Symbole β und t entsprechen dem monoklinen Winkel bzw. der Translationsperiode. RG = Raumgruppe.

	(CuI) ₈ P ₁₂	[P8]P4(4)[	(CuI) ₃ P ₁₂	[P10]P2[	(CuI) ₂ P ₁₄	[P12]P2[
RG (Nr.)	$P2_1/c$ (14)		$P2_1$ (4)		$P2_1/c$ (14)	
a [Å]	15.34	9.47	12.85	12.96	9.92	7.01
b [Å]	12.93	10.61	13.86	14.16	9.72	11.43
c [Å]	15.26	11.25	9.65	6.48	16.48	16.64
β [°]	116.4	99.7	109.4	105.1	105.7	114.4
V [Å ³]	2711.1	1114.2	1620.1	1034.3	1529.0	1214.2
t [Å]	16.13	15.87	13.86	14.16	16.48	16.64

bisher bekannten kristallinen P-Allotrope um die P-Nanoröhren schließen.

Mit den berechneten Strukturen lassen sich auch die bisher nicht verstandenen experimentellen Diffraktogramme zu [P8]P4(4)[und [P10]P2[erklären. Diese sind in Abbildung 3 zusammen mit den simulierten Diffraktogrammen der optimierten Kristallstrukturen aufgetragen. Aus der Übereinstimmung der Positionen der intensivsten Reflexe kann

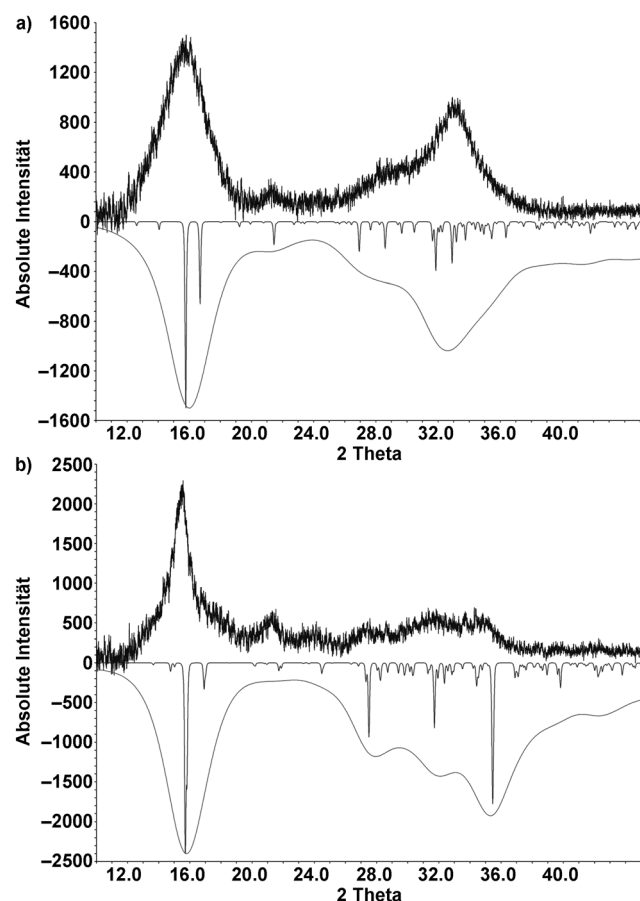


Abbildung 3. Pulverdiffraktogramme isolierter Polymere a) des Typs [P8]P4(4)[(extrahiert aus (CuI)₈P₁₂) und b) des Typs [P10]P2[(aus (CuI)₃P₁₂). Die Diffraktogramme der mit GGA-D2 berechneten Strukturen ($T=0$ K) sind nach unten aufgetragen und jeweils zusätzlich verbreitert zur besseren Vergleichbarkeit (Erhöhung der Halbwertsbreiten von 0.1 auf 3°).

auf die Erhaltung der tubulären Stränge und Packungen entsprechend der Simulationen geschlossen werden. Eine signifikante Agglomeration oder Polymerisation zu größeren Aggregaten kann aufgrund der sehr großen Reflexverbreiterung ausgeschlossen werden. Die Simulation der Diffraktogramme mit stark verbreiterten Reflexen spiegelt das Experiment sehr gut wider.

Die erhaltenen Resultate zeigen, dass vdW-Kräfte nicht nur die molekularen Einheiten in den Allotropen des Phosphors zusammenhalten, sondern auch die thermodynamische Stabilität des schwarzen Phosphors begründen. Unter Berücksichtigung der vdW-Kräfte (GGA-D2) konnten im Gegensatz zu DFT-Standardmethoden experimentelle Daten korrekt wiedergegeben und eine plausible Stabilitätsreihenfolge mit allen Allotropen berechnet werden. Zwischen energetisch dicht beisammen liegenden Allotropen wird der schwarze Phosphor als thermodynamisch stabile Form bestätigt. Es konnten erstmals Modelle für die Kristallstrukturen der tubulären P-Nanostäbe erhalten werden. Sie bestätigen, dass in den neuen Pfitznerschen P-Allotropen tatsächlich einzelne P-Nanostäbe vorliegen, die durch starke vdW-Kräfte zusammengehalten werden. Die Modelle erklären auch bisher nicht verstandene strukturelle Besonderheiten bei (CuI)₂P₁₄. Die erfolgreiche Beschreibung der Gesamtheit aller inzwischen bekannten P-Allotrope – mit großen strukturellen und kleinsten energetischen Unterschieden – unterstreicht die Bedeutung neuer Entwicklungen für präzisere Rechnungen wie die hier verwendete Grimme-Korrektur. Diese wird fortlaufend weiter entwickelt (z. B. DFT-D3 v.a. für schwerere Elemente),^[19] sie lässt sich hervorragend mit anderen Rechenmethoden kombinieren, und ihr Anwendungsbereich erstreckt sich auf viele weitere Bereiche der Chemie, in denen vdW-Wechselwirkungen eine Rolle spielen.^[20,25]

Experimentelles

Bezüglich der Synthese von (CuI)₈P₁₂ und (CuI)₃P₁₂ sowie der Isolierung der P-Nanostäbchen und deren Charakterisierung sei auf die Arbeiten in Lit. [9, 11, 12] verwiesen.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einer Huber G670 Kamera mit Cu-K α_1 -Strahlung aufgenommen. Die Proben wurden mit Kleber auf eine Mylar-Folie aufgebracht. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-203233 bis -203242 angefordert werden.

Die quantenmechanischen Rechnungen wurden zunächst im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mit Austausch-Korrelations-Funktionalen basierend auf der verallgemeinerten Gradientennäherung (GGA) nach Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[21] und der lokalen Dichtenäherung (LDA) nach Perdew und Wang durchgeführt.^[22] Danach wurden die Kristallstrukturen und Energien zusätzlich unter Zuhilfenahme der semi-empirischen Dispersionskorrektur (GGA-D2) nach Grimme^[15] berechnet. Alle Rechnungen erfolgten mit dem Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).^[23] Dabei konnten die Lageparameter der Atome und Gitterparameter innerhalb des konjugierten Gradienten-Algorithmus relaxieren. Die Wechselwirkungen zwischen Ionen und Elektronen wurden durch die projector-augmented-wave-Methode (PAW)^[24] mit einer Abschneideenergie von 500 eV beschrieben. Eine Strukturoptimierung wurde als kon-

vergiert angesehen bei einem Gesamtenergieunterschied von weniger als 1×10^{-6} eV und einer Hellmann-Feynman-Kraft von maximal 1×10^{-4} eV Å⁻¹. Die letzten Gesamtenergieunterschiede aller untersuchten Systeme wurden jeweils bei Energieunterschieden von weniger als 1×10^{-3} eV pro Formeleinheit (zwischen letztem und vorletztem Schritt) erreicht.

Eingegangen am 9. April 2014,
veränderte Fassung am 6. Juni 2014
Online veröffentlicht am 5. September 2014

Stichwörter: Allotrope · Dichtefunktionalrechnungen ·
Phosphor · Strukturaufklärung ·
Van-der-Waals-Wechselwirkungen

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, **1995**.
- [2] a) C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7610; b) N. Pienack, W. Bensch, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2014; c) M. Jansen, J. C. Schön, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3406; d) M. Jansen, I. V. Pentin, J. C. Schön, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 132.
- [3] H. Okudera, R. E. Dinnebier, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 259.
- [4] Aus Gründen der Einfachheit werden die bekannten kristallinen Verbindungen nachfolgend nach ihren Kristallsystemen (*o* = orthorhombischer schwarzer P, *h* = trigonal-rhomboedrischer Hochdruck-P, *c* = kubischer Hochdruck-P, *m* = monokliner, violetter P (Hittorf), *t* = trikliner fasriger P (Ruck)) unterschieden; die Nanoröhren werden weiter unten im Text anhand der Baudler-Nomenklatur genauer beschrieben.
- [5] a) S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4028; b) T. Nilges, M. Kersting, T. Pfeifer, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1707.
- [6] R. Ahuja, *Phys. Status Solidi B* **2003**, *235*, 282.
- [7] a) W. L. Roth, T. W. DeWitt, A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2881; b) M. Rubenstein, F. M. Ryan, *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 1063; c) V. V. Nechaeva, N. D. Talanov, A. I. Soklakov, *Zh. Neorg. Khim.* **1979**, *24*, 1979.
- [8] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 125.
- [9] A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4228.
- [10] a) M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7616; b) A. Pfitzner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 699.
- [11] M. H. Möller, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 178.
- [12] a) A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1647; b) A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 199.
- [13] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258.
- [14] a) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492; b) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 419; c) M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623. d) Vereinfacht gesagt werden hier die Repetiereinheiten von Polymerstrukturen in polyedrische Einheiten und verbrückende Bindeglieder eingeteilt. Dabei werden in der Baudlerschen Schreibweise die Polyeder von eckigen Klammern eingeschlossen.
- [15] a) O. Osters, T. Nilges, F. Bachhuber, F. Pielhofer, R. Wehrich, M. Schöneich, P. Schmidt, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2994; b) N. Eckstein, A. Hohmann, R. Wehrich, T. Nilges, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2741.
- [16] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [17] M. E. Schlessinger, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4267.
- [18] P. A. G. O'Hare, B. M. Lewis, I. Shirovani, *Thermochim. Acta* **1988**, *129*, 57.
- [19] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [20] a) A. J. Karttunen, T. F. Faessler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6693; b) S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran, S. Lebègue, N. E. Christensen, A. Svane, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 035105.
- [21] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [22] a) J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048; b) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [23] a) G. Kresse, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *193*, 222; b) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251; c) G. Kresse, J. Furthmüller, *Comp. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15; d) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- [24] a) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953; b) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- [25] Seit Einreichung dieser Zuschrift rückte *o*-P als Einzel- und Mehrfachsichten in Form von „Phosphoren“ in den Fokus der Forschung: L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, Y. Zhang, *Nature Nanotechnol.* **2014**, *9*, 372; H. O. H. Churchill, P. Jarillo-Herrero, *Nature Nanotechnol.* **2014**, *9*, 330; H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, P. D. Ye, *ACS Nano*, **2014**, *8*, 4033.